





Veröffentlichungsnummer : 0 615 980 A2


 (12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 (21) Anmeldenummer : 94810148.0


 (51) Int. Cl.⁶ : C08F 2/50, C08F 299/04


 (22) Anmeldetag : 09.03.94

 (30) Priorität : 18.03.93 CH 816/93


 (43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
21.09.94 Patentblatt 94/38

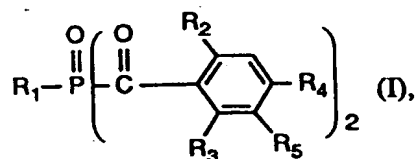
 (84) Benannte Vertragsstaaten :
AT BE DE ES FR GB IT NL SE

 (71) Anmelder : CIBA-GEIGY AG
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

 (72) Erfinder : Leppard, David G., Dr.
Route de Bourguillon 6
CH-1723 Marly (CH)
Erfinder : Köhler, Manfred, Dr.
Kehlerstrasse 15
D-79108 Freiburg (DE)
Erfinder : Misev, Ljubomir, Dr.
Baslerstrasse 260
CH-4123 Allschwil (CH)

 (54) Härtung von Bisacylphosphinoxid-Photoinitiatoren enthaltenden Zusammensetzungen.

 (57) Ethenisch ungesättigte polymerisierbare Verbindungen lassen sich mit Tageslicht bzw. tageslichtäquivalenten Lichtquellen härten, wenn als Härter ein Photoinitiator der Formel I



worin R₁ C₁-C₁₂-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, unsubstituiertes Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl oder mit C₁-C₁₂-Alkyl oder/und Halogen substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl, bedeutet,
 R₂ und R₃ unabhängig voneinander für C₁-C₁₂-Alkyl stehen,
 R₄ Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl darstellt und
 R₅ Wasserstoff oder Methyl bedeutet, zugesetzt wird.

EP 0 615 980 A2

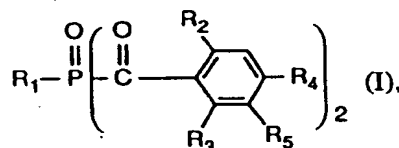
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Härtung von ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Verbindungen mit Tageslicht bzw. tageslichtäquivalenten Lichtquellen, sowie die Verwendung von Zusammensetzungen, welche mit Tageslicht bzw. tageslichtäquivalenten Lichtquellen härtbar sind, zum Beschichten von Oberflächen.

Mono- und Bisacylphosphinoxide sind als Photoinitiatoren bekannt. In den US Patenten 4,792,632 und 4,737,593 sind Bisacylphosphinoxide beschrieben, die als Photohärter für Dentalmassen verwendet werden. Weitere Mono- und Bisacylphosphinoxid-Photoinitiatoren sind im US 5,218,009 veröffentlicht. Alkyl-Bisacylphosphinoxide sind aus der GB-A-2 259 704 bekannt. Am Tageslicht härtende Formulierungen sind der EP-A-160 723 zu entnehmen. Die dort beschriebenen Formulierungen enthalten als Photohärter Monoacylphosphinoxide oder flüssige Kombinationen dieser Verbindungen mit einer α -Hydroxyacetophenonverbindung, einem Benzildialkylketal und/oder Methylthioxanthon.

Für den umfangreichen Anwendungsbereich von Photoinitiatoren gibt es eine Vielzahl an unterschiedlichen, wirksamen Verbindungen, welche insbesondere zur Härtung durch Bestrahlen mit UV-Licht emittierenden Lampen hoher Intensität geeignet sind. Es besteht jedoch auch ein Bedarf polymerisierbare Zusammensetzungen mit Hilfe von Tageslicht bzw. tageslichtäquivalenten Lichtquellen, deren Intensität pro bestrahlter Fläche geringer als bei den erwähnten UV-Lampen ist, ausreichend zu härten.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass bei der Verwendung von bestimmten Bisacylphosphinoxid-Photoinitiatoren die Härtung von polymerisierbaren Zusammensetzungen mit Tageslicht bzw. tageslichtäquivalenten Lichtquellen besonders gut erfolgt.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Härtung von ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Verbindungen dadurch gekennzeichnet, dass man diesen mindestens einen Photoinitiator der Formel I



zusetzt, worin R_1 C_1 - C_{12} -Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, unsubstituiertes Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl oder mit C_1 - C_{12} -Alkyl oder/und Halogen substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl, bedeutet, R_2 und R_3 unabhängig voneinander für C_1 - C_{12} -Alkyl stehen,

R_4 Wasserstoff oder C_1 - C_{12} -Alkyl darstellt und

R_5 Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

und mit Tageslicht bzw. tageslichtäquivalenten Lichtquellen bestrahlt.

Bedeutet R_1 C_1 - C_{12} -Alkyl, so kann der Rest linear oder verzweigt sein. Beispiele sind: Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, 1-Methyl-prop-1-yl, 2-Methyl-prop-1-yl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2,4,4-Trimethyl-pent-1-yl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl oder Dodecyl. R_1 ist z.B. C_3 - C_{10} -Alkyl, insbesondere C_3 - C_8 -Alkyl, bevorzugt Isobutyl.

R_2 , R_3 und R_4 als C_1 - C_{12} -Alkyl sind beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, 1-Methyl-prop-1-yl, 2-Methyl-prop-1-yl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2,4,4-Trimethyl-pent-1-yl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl oder Dodecyl, insbesondere C_1 - C_4 -Alkyl, vorzugsweise Methyl.

Ist R_1 substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl, so ist der aromatische Rest ein- bis dreifach, insbesondere ein oder zweifach substituiert.

C_1 - C_{12} -Alkyl-Substituenten am Phenyl-, Naphthyl- oder Biphenylring können linear oder verzweigt sein und sind z.B. Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl oder Dodecyl. Als Substituent am Phenyl bevorzugt ist C_1 - C_8 , insbesondere C_1 - C_4 -Alkyl, vorzugsweise Methyl. Die Alkyl-Substitution am Phenyl erfolgt z.B. in 2,4,6-, 2-, 3- 4- oder 2,5-Position. Bevorzugt in 2-, 3-, 4-, 2,5-, insbesondere in 2,5-Position.

Insbesondere ist R_1 als Alkyl-substituiertes Phenyl 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methylphenyl oder 2,5-Dimethylphenyl, besonders bevorzugt 2,5-Dimethylphenyl.

Halogen ist Fluor, Chlor, Brom oder Iod, insbesondere Chlor.

R_5 ist vorzugsweise Wasserstoff.

Bevorzugt ist ein Verfahren, worin in den Verbindungen der Formel I R_1 C_2 - C_{10} -Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl, welches unsubstituiert oder mit C_1 - C_4 -Alkyl, Cl oder/und Br substituiert ist, bedeutet.

Interessant ist auch ein Verfahren, worin in den Verbindungen der Formel I R_1 C_3 - C_8 -Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl, welches unsubstituiert oder in 2-, 3-, 4- oder 2,5-Position mit C_1 - C_4 -Alkyl substituiert

ist, bedeutet.

Besonders bevorzugt ist ein Verfahren, worin in den Verbindungen der Formel I R_1 C_4 - C_{12} -Alkyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl bedeutet, R_2 und R_3 unabhängig voneinander für C_1 - C_{12} -Alkyl stehen und R_4 Wasserstoff oder C_1 - C_{12} -Alkyl darstellt.

Bevorzugt ist ein Verfahren, worin in den Verbindungen der Formel I R_2 und R_3 C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten und R_4 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl ist.

Insbesondere bevorzugt ist ein Verfahren, worin in den Verbindungen der Formel I R_2 und R_3 Methyl bedeuten und R_4 Wasserstoff oder Methyl ist.

Interessant ist ein Verfahren, worin in den Verbindungen der Formel I R_2 , R_3 und R_4 Methyl bedeuten.

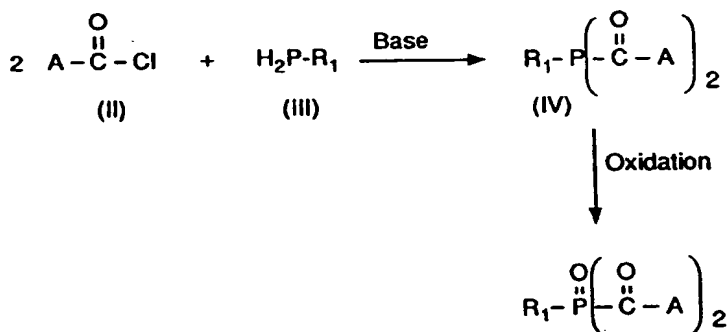
Bevorzugt ist auch ein Verfahren, worin in den Verbindungen der Formel I R_2 , R_3 und R_4 Methyl bedeuten und R_5 Wasserstoff ist.

Hervorzuheben ist ein Verfahren, worin in den Verbindungen der Formel I R_1 C_3 - C_8 -Alkyl bedeutet.

Insbesondere ist ein Verfahren bevorzugt, worin in den Verbindungen der Formel I R_1 Isobutyl bedeutet.

Besonders bevorzugt ist ein Verfahren, worin in den Verbindungen der Formel I R_1 Phenyl ist.

Die Verbindungen der Formel I können z.B. hergestellt werden durch doppelte Acylierung eines primären Phosphins m mit mindestens 2 Äquivalenten eines Säurechlorides II in Gegenwart von mindestens 2 Äquivalenten einer Base und anschließende Oxydation des erhaltenen Diacylphosphins IV zum Phosphinoxid nach dem Schema:



A steht für einen Rest



R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_5 haben die oben angegebene Bedeutung.

Als Base eignen sich z.B. tertiäre Amine, Alkalimetalle, Lithiumdiisopropylamid, Alkalialkoholate oder Alkalihydride. Die erste Reaktionsstufe geschieht vorzugsweise in einem Lösungsmittel. Als Lösemittel sind vor allem Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Alkane, Benzol, Toluol, Xylol oder Ether, wie z.B. Dibutylether oder Tetrahydrofuran (THF), geeignet. Nach Abtrennen des gebildeten Basenchlorides kann das Phosphin (IV) durch Eindampfen isoliert werden oder man führt die zweite Reaktionsstufe ohne Isolierung von (IV) mit der Lösung des Rohproduktes durch. Als Oxidationsmittel für die zweite Stufe eignen sich vor allem Wasserstoffperoxid und organische Peroxyverbindungen, beispielsweise Peressigsäure oder Luft.

Die als Ausgangsmaterial benutzten primären Phosphine (III) sind bekannte, zum Teil kommerziell erhältliche Verbindungen oder können in Analogie zu bekannten Verbindungen hergestellt werden (siehe dazu Houben-Weyl, Methoden der Org. Chemie XII/1, 60-63 (1963), G. Thieme-Verlag, Stuttgart). Auch die Herstellung der Säurechloride der Formel (II) erfolgt nach bekannten Methoden aus dem Stand der Technik.

Beispiele für Photoinitiatoren der Formel I zur Verwendung in den tageslichthärtbaren Zusammensetzungen sind:

Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-methyl-phosphinoxid

- Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-ethyl-phosphinoxid
- Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-i-propyl-phosphinoxid
- Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-n-propyl-phosphinoxid
- Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-n-butyl-phosphinoxid
- 5 Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-t-butyl-phosphinoxid
- Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-(2-methyl-prop-1-yl)-phosphinoxid
- Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-(1-methyl-prop-1-yl)-phosphinoxid
- Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-cyclohexyl-phosphinoxid
- Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-n-pentyl-phosphinoxid
- 10 Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-n-hexyl-phosphinoxid
- Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-(2-ethyl-hex-1-yl)-phosphinoxid
- Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-n-octyl-phosphinoxid
- Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethyl-pent-1-yl)-phosphinoxid
- Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-n-decyl-phosphinoxid
- 15 Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid
- Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-(4-methylphenyl)-phosphinoxid
- Bis(2,6-dimethylbenzoyl)-methyl-phosphinoxid
- Bis(2,6-dimethylbenzoyl)-ethyl-phosphinoxid
- Bis(2,6-dimethylbenzoyl)-i-propyl-phosphinoxid
- 20 Bis(2,6-dimethylbenzoyl)-n-propyl-phosphinoxid
- Bis(2,6-dimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethyl-pent-1-yl)-phosphinoxid
- Bis(2,6-dimethylbenzoyl)-(2-methyl-prop-1-yl)-phosphinoxid
- Bis(2,6-dimethylbenzoyl)-n-butyl-phosphinoxid
- Bis(2,6-dimethylbenzoyl)-t-butyl-phosphinoxid
- 25 Bis(2,6-dimethylbenzoyl)-(1-methyl-prop-1-yl)-phosphinoxid
- Bis(2,6-dimethylbenzoyl)-cyclohexyl-phosphinoxid
- Bis(2,6-dimethylbenzoyl)-n-pentyl-phosphinoxid
- Bis(2,6-dimethylbenzoyl)-n-hexyl-phosphinoxid
- Bis(2,6-dimethylbenzoyl)-(2-ethyl-hex-1-yl)-phosphinoxid
- 30 Bis(2,6-dimethylbenzoyl)-n-octyl-phosphinoxid
- Bis(2,6-dimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethyl-pent-1-yl)-phosphinoxid
- Bis(2,6-dimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid
- Bis(2,6-dimethylbenzoyl)-(2,5-dimethylphenyl)-phosphinoxid
- Bis(2,6-dimethylbenzoyl)-n-octyl-phosphinoxid
- 35 Bis(2,4,6-triethylbenzoyl)-methyl-phosphinoxid
- Bis(2,4,6-triethylbenzoyl)-ethyl-phosphinoxid
- Bis(2,4,6-triethylbenzoyl)-i-propyl-phosphinoxid
- Bis(2,4,6-triethylbenzoyl)-n-propyl-phosphinoxid
- Bis(2,4,6-triethylbenzoyl)-n-butyl-phosphinoxid
- 40 Bis(2,4,6-triethylbenzoyl)-t-butyl-phosphinoxid
- Bis(2,4,6-triethylbenzoyl)-(2-methyl-prop-1-yl)-phosphinoxid
- Bis(2,4,6-triethylbenzoyl)-(1-methyl-prop-1-yl)-phosphinoxid
- Bis(2,4,6-triethylbenzoyl)-cyclohexyl-phosphinoxid
- Bis(2,4,6-triethylbenzoyl)-n-pentyl-phosphinoxid
- 45 Bis(2,4,6-triethylbenzoyl)-n-hexyl-phosphinoxid
- Bis(2,4,6-triethylbenzoyl)-(2-ethyl-hex-1-yl)-phosphinoxid
- Bis(2,4,6-triethylbenzoyl)-n-octyl-phosphinoxid
- Bis(2,4,6-triethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethyl-pent-1-yl)-phosphinoxid
- Bis(2,4,6-triethylbenzoyl)-n-decyl-phosphinoxid
- 50 Bis(2,4,6-triethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid
- Bis(2,6-diethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethyl-pent-1-yl)-phosphinoxid
- Bis(2,6-diethylbenzoyl)-(2-methyl-prop-1-yl)-phosphinoxid
- Bis(2,6-diethylbenzoyl)-n-butyl-phosphinoxid
- Bis(2,6-diethylbenzoyl)-t-butyl-phosphinoxid
- 55 Bis(2,6-diethylbenzoyl)-(1-methyl-prop-1-yl)-phosphinoxid
- Bis(2,6-diethylbenzoyl)-cyclohexyl-phosphinoxid
- Bis(2,6-diethylbenzoyl)-n-pentyl-phosphinoxid
- Bis(2,6-diethylbenzoyl)-n-hexyl-phosphinoxid

- Bis(2,6-diethylbenzoyl)-(2-ethyl-hex-1-yl)-phosphinoxid
 Bis(2,6-diethylbenzoyl)-n-octyl-phosphinoxid
 Bis(2,6-diethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid
 Bis(2,4,6-triisopropylbenzoyl)-n-butyl-phosphinoxid
 5 Bis(2,4,6-triisopropylbenzoyl)-t-butyl-phosphinoxid
 Bis(2,4,6-triisopropylbenzoyl)-(2-methyl-prop-1-yl)-phosphinoxid
 Bis(2,4,6-triisopropylbenzoyl)-(1-methyl-prop-1-yl)-phosphinoxid
 Bis(2,4,6-triisopropylbenzoyl)-cyclohexyl-phosphinoxid
 Bis(2,4,6-triisopropylbenzoyl)-n-pentyl-phosphinoxid
 10 Bis(2,4,6-triisopropylbenzoyl)-n-hexyl-phosphinoxid
 Bis(2,4,6-triisopropylbenzoyl)-(2-ethyl-hex-1-yl)-phosphinoxid
 Bis(2,4,6-triisopropylbenzoyl)-n-octyl-phosphinoxid
 Bis(2,4,6-triisopropylbenzoyl)-(2,4,4-trimethyl-pent-1-yl)-phosphinoxid
 Bis(2,4,6-triisopropylbenzoyl)-n-decyl-phosphinoxid
 15 Bis(2,4,6-triisopropylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid
 Bis(2,4,6-tri-n-butylbenzoyl)-(2-methyl-prop-1-yl)-phosphinoxid
 Bis(2,4,6-tri-n-butylbenzoyl)-(2,4,4-trimethyl-pent-1-yl)-phosphinoxid
 Bis(2,4,6-tri-n-propylbenzoyl)-(2-methyl-prop-1-yl)-phosphinoxid
 Bis(2,4,6-tri-n-propylbenzoyl)-n-butyl-phosphinoxid
 20 Bis(2,4,6-tri-(1-methyl-prop-1-yl)benzoyl)-n-octyl-phosphinoxid
 Bis(2,4,6-tri-(1-methyl-prop-1-yl)benzoyl)-n-butyl-phosphinoxid
 Bis(2,4,6-tri-(2-methyl-prop-1-yl)benzoyl)-(2,4,4-trimethyl-pent-1-yl)-phosphinoxid
 Bis(2,4,6-tri-(2-methyl-prop-1-yl)benzoyl)-(2-methyl-prop-1-yl)-phosphinoxid
 Bis(2,4,6-tri-t-butylbenzoyl)-n-butyl-phosphinoxid
 25 Bis(2,6-dimethyl-4-n-butyl-benzoyl)-(2-methyl-prop-1-yl)-phosphinoxid
 Bis(2,6-dimethyl-4-n-butyl-benzoyl)-phenyl-phosphinoxid
 Bis(2,4,6-trimethyl-benzoyl)-(2,5-dimethylphenyl)-phosphinoxid
 Bis(2,6-dimethyl-4-n-butyl-benzoyl)-(2,5-dimethylphenyl)-phosphinoxid
 Die ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Verbindungen können eine oder mehrere olefinische
 30 Doppelbindungen enthalten. Sie können niedermolekular (monomer) oder höhermolekular (oligomer) sein.
 Beispiele für Monomere mit einer Doppelbindung sind Alkyl- oder Hydroxyalkyl-acrylate oder -methacry-
 late, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Butyl-, 2-Ethylhexyl- oder 2-Hydroxyethylacrylat, Isobornylacrylat, Methyl- oder
 Ethylmethacrylat. Interessant sind auch Silicon-acrylate. Weitere Beispiele sind Acrylnitril, Acrylamid, Metha-
 crylamid, N-substituierte (Meth)acrylamide, Vinylester wie Vinylacetat, Vinylether wie Isobutylvinylether, Sty-
 35 rol, Alkyl- und Halogenstyrole, N-Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid.
 Beispiele für Monomere mit mehreren Doppelbindungen sind Ethylenglykol-, Propylenglykol-,
 Neopentylglykol-, Hexamethylenglykol- oder Bisphenol-A-diacrylat, 4,4'-Bis(2-acryloyloxyethoxy)-diphenyl-
 propan, Trimethylolpropan-triacrylat, Pentaerythrit-triacrylat oder -tetraacrylat, Vinylacrylat, Divinylbenzol,
 Divinylsuccinat, Diallylphthalat, Triallylphosphat, Triallylisocyanurat oder Tris-(2-acryloylethyl)isocyanurat.
 40 Beispiele für höhermolekulare (oligomere) mehrfach ungesättigte Verbindungen sind acrylierte Epoxid-
 harze, acrylierte Polyether, acrylierte Polyurethane, acrylierte oder Vinylether- oder Epoxy-terminierte Poly-
 ester. Weitere Beispiele für ungesättigte Oligomere sind ungesättigte Polyesterharze, die meist aus Malein-
 säure, Fumarsäure, Phthalsäure und einem oder mehreren Diolen hergestellt werden und Molekulargewichte
 von etwa 500 bis 3000 besitzen. Solche ungesättigte Oligomere kann man auch als Prepolymere bezeichnen.
 45 Geeignet sind z.B. Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Polyolen oder Polyepoxiden,
 und Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen in der Kette oder in Seitengruppen, wie z. B. ungesättigte
 Polyester, Polyamide und Polyurethane und Copolymere hiervon, Polybutadien und Butadien. Copolymere,
 Polyisopren und Isopren-Copolymere, Polymere und Copolymere mit (Meth)Acrylgruppen in Seitenketten, so-
 wie Mischungen von einem oder mehreren solcher Polymerer.
 50 Beispiele für ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure,
 Zimtsäure, ungesättigte Fettsäuren wie Linolensäure oder Oelsäure. Bevorzugt sind Acryl- und Methacryl-
 säure.
 Als Polyole sind aromatische und besonders aliphatische und cycloaliphatische Polyole geeignet. Beispi-
 ele für aromatische Polyole sind Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)-propan, sowie
 55 Novolake und Resole. Beispiele für Polyepoxide sind solche auf der Basis der genannten Polyole, besonders
 der aromatischen Polyole und Epichlorhydrin. Ferner sind auch Polymere und Copolymere, die Hydroxylgrup-
 pen in der Polymerkette oder in Seitengruppen enthalten, wie z.B. Polyvinylalkohol und Copolymere davon
 oder Polymethacrylsäurehydroxyalkylester oder Copolymere davon, als Polyole geeignet. Weitere geeignete

Polyole sind Oligoester mit Hydroxylendgruppen.

Beispiele für aliphatische und cycloaliphatische Polyole sind Alkylendiole mit bevorzugt 2 bis 12 C-Atomen, wie Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Octandiol, Dodecandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykole mit Molekulargewichten von bevorzugt 200 bis 1500, 1,3-Cyclopentandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, Glycerin, Tris-(β -hydroxyethyl)amin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Sorbit.

Die Polyole können teilweise oder vollständig mit einer oder verschiedenen ungesättigten Carbonsäuren verestert sein, wobei in Teilestern die freien Hydroxylgruppen modifiziert, z.B. verethert oder mit anderen Carbonsäuren verestert sein können.

Beispiele für Ester sind:

Trimethylolpropantriacylat, Trimethylolethantriacylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylolethantrimethacrylat, Tetramethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacylat, Pentaerythritdiacylat, Pentaerythrittriacylat, Pentaerythrittetraacylat, Dipentaerythritdiacylat, Dipentaerythrittriacylat, Dipentaerythrittetraacylat, Dipentaerythritpentaacylat, Dipentaerythrithexaacylat, Tripentaerythritoctaacylat, Pentaerythritdimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Dipentaerythritdimethacrylat, Dipentaerythrittetramethacrylat, Tripentaerythritoctamethacrylat, Pentaerythritdiitaconat, Dipentaerythrittritaconat, Dipentaerythritpentaitaconat, Dipentaerythrithexaitaconat, Ethylenglykoldiacylat, 1,3-Butandiol-diacylat, 1,3-Butandiol-dimethacrylat, 1,4-Butandiol-diitaconat, Sorbittriacylat, Sorbittetraacylat, Pentaerythrit-modifiziert-triacylat, Sorbittetramethacrylat, Sorbitpentaacylat, Sorbithexaacylat, Oligoesteracylate und -methacrylate, Glycerindi- und -triacylat, 1,4-Cyclohexandiacylat, Bisacrylate und Bismethacrylate von Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von 200 bis 1500, oder Gemische davon.

Als ethylenisch ungesättigte polymerisierbare Verbindungen sind auch die Amide gleicher oder verschiedener ungesättigter Carbonsäuren von aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Polyaminen mit bevorzugt 2 bis 6, besonders 2 bis 4 Aminogruppen geeignet. Beispiele für solche Polyamine sind Ethylendiamin, 1,2- oder 1,3-Propylendiamin, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylendiamin, 1,5-Pentylendiamin, 1,6-Hexylendiamin, Octylendiamin, Dodecylendiamin, 1,4-Diaminocyclohexan, Isophorondiamin, Phenylendiamin, Bisphenylendiamin, Di- β -aminoethylether, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Di-(β -aminoethoxy)- oder Di-(β -aminopropoxy)ethan. Weitere geeignete Polyamine sind Polymere und Copolymere mit gegebenenfalls zusätzlichen Aminogruppen in der Seitenkette und Oligoamide mit Aminoendgruppen. Beispiele für solche ungesättigten Amide sind:

Methylen-bis-acrylamid, 1,6-Hexamethylen-bis-acrylamid, Diethylentriamin-tris-methacrylamid, Bis(methacrylamidopropoxy)-ethan, β -Methacrylamidoethylmethacrylat, N[(β -Hydroxyethoxy)ethyl]-acrylamid.

Geeignete ungesättigte Polyester und Polyamide leiten sich z.B. von Maleinsäure und Diolen oder Diaminen ab. Die Maleinsäure kann teilweise durch andere Dicarbonsäuren, wie z.B. Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure oder Chlormaleinsäure, ersetzt sein. Zur Steuerung der Reaktivität des Polyesters, sowie zur Beeinflussung der Vernetzungsdichte und somit der Produkteigenschaften, können neben den ungesättigten Dicarbonsäuren auch unterschiedliche Anteile an gesättigten Dicarbonsäuren, wie z.B. Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Bernsteinsäure oder Adipinsäure, eingesetzt werden. Die ungesättigten Polyester können zusammen mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren, z.B. Styrol, eingesetzt werden. Die Polyester und Polyamide können sich auch von Dicarbonsäuren und ethylenisch ungesättigten Diolen oder Diaminen ableiten, besonders von längerkettigen mit z.B. 6 bis 20 C-Atomen. Beispiele für Polyurethane sind solche, die aus gesättigten oder ungesättigten Diisocyanaten und ungesättigten bzw. gesättigten Diolen aufgebaut sind.

Geeignete Polyesteracrylate oder acrylierte Polyester werden durch Reaktion von Oligomeren, wie z.B. Epoxiden, Urethanen, Polyethern oder Polyestern, mit Acrylaten, wie beispielsweise Hydroxyethylacrylat oder Hydroxypropylacrylat, erhalten.

Polybutadien und Polyisopren und Copolymere davon sind bekannt. Geeignete Comonomere sind z.B. Olefine wie Ethylen, Propen, Buten, Hexen, (Meth)-Acrylate, Acrylnitril, Styrol oder Vinylchlorid. Polymere mit (Meth)-Acrylatgruppen in der Seitenkette sind ebenfalls bekannt. Es kann sich z.B. um Umsetzungsprodukte von Epoxidharzen auf Novolakbasis mit (Meth)-Acrylsäure handeln, um Homo- oder Copolymere des Vinylalkohols oder deren Hydroxyalkylderivaten, die mit (Meth)-Acrylsäure verestert sind, oder um Homo- und Copolymere von (Meth)-Acrylaten, die mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten verestert sind.

Bevorzugte Monomere sind z.B. Alkyl- oder Hydroxyalkyl-acrylate oder -methacrylate, Styrol, Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Neopentylglykol-, Hexamethylenglykol- oder Bisphenol-A-diacylat, 4,4'-Bis(2-acryloyloxyethoxy)-diphenylpropan, Trimethylolpropan-triacylat, Pentaerythrit-triacylat oder -tetraacylat, insbesondere Acrylate, Styrol, Hexamethylenglykol- oder Bisphenol-A-diacylat, 4,4'-Bis(2-acryloyloxyethoxy)-di-

phenylpropan oder Trimethylolpropan-triacrylat.

Besonders bevorzugte (oligomere) mehrfach ungesättigte Verbindungen sind Polyesteracrylate oder ungesättigte Polyesterharze, die aus Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure und einem oder mehreren Diolen hergestellt werden und Molekulargewichte von etwa 500 bis 3000 besitzen.

5 Bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acryl- und Methacrylsäure.

Die photopolymerisierbaren Verbindungen können alleine oder in beliebigen Mischungen eingesetzt werden. Bevorzugt werden Gemische von Polyol(Meth)Acrylaten verwendet.

Den ethylenisch ungesättigten photopolymerisierbaren Verbindungen können auch Bindemittel zugesetzt werden, was besonders zweckmässig ist, wenn es sich bei den photopolymerisierbaren Verbindungen um flüssige oder viskose Substanzen handelt. Die Menge des Bindemittels kann z.B. 5-95, vorzugsweise 10-90 und besonders 40-90 Gew.-% betragen, bezogen auf den Gesamtfestkörper. Die Wahl des Bindemittels erfolgt je nach dem Anwendungsgebiet und hierfür geforderter Eigenschaften wie Entwickelbarkeit in wässrigen und organischen Lösungsmittelsystemen, Adhäsion auf Substraten und Sauerstoffempfindlichkeit.

10 Geeignete Bindemittel sind z.B. Polymere mit einem Molekulargewicht von etwa 5000-2 000 000, bevorzugt 10 000-1 000 000. Beispiele sind: Homo- und Copolymere Acrylate und Methacrylate, z.B. Copolymere aus Methylmethacrylat/Ethylacrylat/Methacrylsäure, Poly(methacrylsäurealkylester), Poly(acrylsäurealkylester); Celluloseester und -ether wie Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Methylcellulose, Ethylcellulose; Polyvinylbutyral, Polyvinylformal, cyclisierter Kautschuk, Polyether wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran; Polystyrol, Polycarbonat, Polyurethan, chlorierte Polyolefine, Polyvinylchlorid, Copolymere aus Vinylchlorid/Vinylidenchlorid, Copolymere von Vinylidenchlorid mit Acrylnitril, Methylmethacrylat und Vinylacetat, Polyvinylacetat, Copoly(ethylen/vinylacetat), Polymere wie Polycaprolactam und Poly(hexamethylenadipamid), Polyester wie Poly(ethylenglykolterephthalat) und Poly(hexamethylenglykolsuccinat).

Die ungesättigten Verbindungen können auch im Gemisch mit nicht-photopolymerisierbaren filmbildenden Komponenten verwendet werden. Diese können z.B. physikalisch trocknende Polymere bzw. deren Lösungen in organischen Lösemitteln sein, wie z.B. Nitrocellulose oder Celluloseacetobutyral.

In Lacken verwendet man häufig Gemische eines Prepolymeren mit mehrfach ungesättigten Monomeren, die ausserdem noch ein einfach ungesättigtes Monomer enthalten. Das Prepolymere ist hierbei in erster Linie für die Eigenschaften des Lackfilmes massgebend, durch seine Variation kann der Fachmann die Eigenschaften des gehärteten Filmes beeinflussen. Das mehrfach ungesättigte Monomere fungiert als Vernetzer, das den Lackfilm unlöslich macht. Das einfach ungesättigte Monomere fungiert als reaktiver Verdünner, mit dessen Hilfe die Viskosität herabgesetzt wird, ohne dass man ein Lösungsmittel verwendet muss. Von der Wahl des Monomers hängen ausserdem Eigenschaften wie Härtungsgeschwindigkeit, Vernetzungsdichte und Oberflächeneigenschaften der gehärteten Zusammensetzung ab.

35 Ungesättigte Polyesterharze werden meist in Zweikomponentensystemen zusammen mit einem einfach ungesättigten Monomer, vorzugsweise mit Styrol, verwendet.

Bevorzugt ist ein Verfahren, worin die ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Verbindungen eine Mischung aus (i) mindestens einer oligomeren Verbindung und (ii) mindestens einem Monomer sind.

Interessant ist ein Verfahren, worin die ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Verbindungen eine Mischung aus (i) ungesättigten Polyestern, insbesondere solchen, die aus Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Phthalsäure und einem oder mehreren Diolen hergestellt werden, und Molekulargewichte von 500-3000 besitzen, und (ii) Acrylaten, Methacrylaten oder/und Styrol sind.

Wichtig ist auch ein Verfahren, worin die ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Verbindungen eine Mischung aus (i) ungesättigten Polyestern und (ii) Acrylaten und/oder Methacrylaten sind.

45 Weiterhin interessant ist ein Verfahren, worin die ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Verbindungen eine Mischung aus (i) Polyesteracrylaten und (ii) Acrylaten und/oder Methacrylaten sind.

Die Verbindungen der Formel I können als Photoinitiatoren zur Härtung von von ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Verbindungen mit Tageslicht bzw. tageslichtäquivalenten Lichtquellen verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung von Verbindungen der Formel I zur Härtung von ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Verbindungen mit Tageslicht bzw. tageslichtäquivalenten Lichtquellen.

Die photopolymerisierbaren Gemische können ausser dem Photoinitiator verschiedene Additive enthalten. Zur Erhöhung der Dunkellagerstabilität können z.B. Kupferverbindungen, wie Kupfernaphtenat, -stearat oder -octat, Phosphorverbindungen, wie z.B. Triphenylphosphin, Tributylphosphin, Triethylphosphit, Triphenylphosphit oder Tribenzylphosphit, quartäre Ammoniumverbindungen, wie z.B. Tetramethylammoniumchlorid oder Trimethylbenzylammoniumchlorid, oder Hydroxylaminderivate, wie z.B. N-Diethylhydroxylamin verwendet werden. Zwecks Ausschluss des Luftsauerstoffes während der Polymerisation kann man Paraffin oder ähnliche wachsartige Stoffe zusetzen, die bei Beginn der Polymerisation wegen mangelnder Löslichkeit im Poly-

meren an die Oberfläche wandern und eine transparente Oberflächenschicht bilden, die den Zutritt von Luft verhindert. Als Lichtschutzmittel können in geringer Menge UV-Absorber, wie z.B. solche vom Benzotriazol-, Benzophenon-, Oxalanilid- oder Hydroxyphenyl-s-triazin-Typ, zugesetzt werden. Noch besser ist der Zusatz von Lichtschutzmitteln, die UV-Licht nicht absorbieren, wie z.B. von sterisch gehinderten Aminen (HALS).

5 Zur Beschleunigung der Photopolymerisation können Amine zugesetzt werden, wie z.B. Triethanolamin, N-Methyl-diethanolamin, p-Dimethylaminobenzoesäure-ethylester oder Michlers Keton. Die Wirkung der Amine kann verstärkt werden durch den Zusatz von aromatischen Ketonen vom Typ des Benzophenons. Als Sauerstofffänger brauchbare Amine sind beispielsweise substituierte N,N-dialkylaniline, wie sie in der EP-A- 339 841 beschrieben sind.

10 Eine Beschleunigung der Photopolymerisation kann weiterhin durch Zusatz von Photosensibilisatoren geschehen. Dies sind insbesondere aromatische Carbonylverbindungen wie z.B. Benzophenon-, Thioxanthon-, Anthrachinon- und 3-Acylcumarinderivate sowie 3-(Aroylmethylen)-thiazoline, aber auch Eosin-, Rhodanin- und Erythrosin-Farbstoffe. Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können auch einen photoreduzierbaren Farbstoff, wie z.B. Xanthen-, Benzoxanthen, Benzothioxanthen, Thiazin-, Pyronin, Porphyrin- oder Acridinfarbstoffe, und/oder eine durch Strahlung spaltbare Trihalogenmethylverbindung enthalten. Aehnliche Zusammensetzungen sind beispielsweise in der EP-A-445 624 beschrieben.

15 Unterstützt werden kann der Härtungsvorgang insbesondere von, z.B. mit TiO_2 , pigmentierten Zusammensetzungen, auch durch Zugabe einer unter thermischen Bedingungen radikalbildenden Komponente wie z.B. einer Azoverbindung wie etwa 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril) oder einer Peroxyverbindung wie etwa Hydroperoxid oder Peroxycarbonat, z.B. t-Butylhydroperoxid, wie z.B. in der EP-A 245-639 beschrieben.

Weitere übliche Zusätze sind - je nach Verwendungszweck - optische Aufheller, Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Netzmittel oder Verlaufhilfsmittel.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren, worin die ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Verbindungen in Wasser gelöst oder emulgiert sind.

25 Solche strahlungshärtbaren wässrigen Prepolymerdispersionen sind in vielen Variationen im Handel erhältlich. Man versteht darunter eine Dispersion aus Wasser und mindestens einem darin dispergierten Prepolymeren. Die Konzentration des Wassers in diesen Systemen liegt z.B. bei 5 bis 80, insbesondere 30 bis 60 Gew.-%. Das strahlungshärtbare Prepolymere bzw. Prepolymerengemisch ist beispielsweise in Konzentrationen von 95 bis 20, insbesondere 70 bis 40 Gew.-% enthalten. In diesen Zusammensetzungen ist die Summe der für Wasser und Prepolymere genannten Prozentzahlen jeweils 100, die Hilfs- und Zusatzstoffe kommen, je nach Verwendungszweck in unterschiedlichen Mengen hinzu.

Bei den strahlungshärtbaren, in Wasser dispergierten, oft auch gelösten filmbildenden Prepolymeren handelt es sich z.B. um für wässrige Prepolymerdispersionen an sich bekannte, durch freie Radikale initiiierbare mono- oder polyfunktionelle ethylenisch ungesättigte Prepolymere, die beispielsweise einen Gehalt von 0,01 bis 1,0 Mol pro 100 g Prepolymer an polymerisierbaren Doppelbindungen, sowie ein mittleres Molekulargewicht von z.B. mindestens 400, insbesondere von 500 bis 10000 aufweisen. Je nach Anwendungszweck kommen jedoch auch Prepolymere mit höheren Molekulargewichten in Frage.

Es werden beispielsweise polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthaltende Polyester mit einer Säurezahl von höchstens 10, polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthaltende Polyether, hydroxylgruppenhaltige Umsetzungsprodukte aus einem mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül enthaltenden Polyepoxid mit mindestens einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, Polyurethan(meth-)acrylate sowie α,β -ethylenisch ungesättigte Acrylreste enthaltende Acrylcopolymere verwendet, wie sie in der EP-A-12 339 beschrieben sind. Gemische dieser Prepolymeren können ebenfalls verwendet werden. In Frage kommen ausserdem die in der EP-A-33 896 beschriebenen polymerisierbaren Prepolymere, bei denen es sich um Thioetheraddukte von polymerisierbaren Prepolymeren mit einem mittleren Molekulargewicht von mindestens 600, einem Carboxylgruppengehalt von 0,2 bis 15 % und einem Gehalt von 0,01 bis 0,8 Mol polymerisierbarer C-C-Doppelbindungen pro 100 g Prepolymer handelt. Andere geeignete wässrige Dispersionen auf Basis von speziellen (Meth-)Acrylsäurealkylester-Polymerisaten sind in der EP-A-41 125 beschrieben, geeignete in Wasser dispergierbare, strahlungshärtbare Prepolymere aus Urethanacrylaten sind der DE-A-29 36 039 zu entnehmen.

50 Als weitere Zusätze können diese strahlungshärtbaren wässrigen Prepolymerdispersionen Dispergierhilfsmittel, Emulgatoren, Antioxidantien, Lichtstabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, z.B. Talkum, Gips, Kieselsäure, Rutil, Russ, Zinkoxid, Eisenoxide, Reaktionsbeschleuniger, Verlaufsmittel, Gleitmittel, Netzmittel, Verdickungsmittel, Mattierungsmittel, Entschäumer und andere in der Lacktechnologie übliche Hilfsstoffe enthalten. Als Dispergierhilfsmittel kommen wasserlösliche hochmolekulare organische Verbindungen mit polaren Gruppen, wie z.B. Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidon oder Celluloseether in Frage. Als Emulgatoren können nicht-ionische, gegebenenfalls auch ionische Emulgatoren verwendet werden.

Bei der Verwendung von ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Verbindungen in wässrigen Systemen oder Emulsionen wird der Wasseranteil vor der Härtung zweckmässig weitgehend entfernt, z.B. durch

Verdunsten.

Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen enthalten den Photoinitiator zweckmässig in einer Menge von 0,05 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung.

Bevorzugt ist deshalb ein Verfahren, worin der Photoinitiator in einer Menge von 0,05 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-% eingesetzt wird.

In bestimmten Fällen kann es von Vorteil sein, Gemische von zwei oder mehr der erfindungsgemässen Photoinitiatoren zu verwenden. Selbstverständlich können auch Gemische mit bekannten Photoinitiatoren verwendet werden, z.B. Gemische mit Benzophenon, Acetophenonderivaten, wie beispielsweise α -Hydroxycycloalkylphenylketonen, z.B. 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan, Dialkoxyacetophenonen, α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenonen, z.B. 4-Morpholinophenyl-2-benzyl-2-dimethylamino-propionyl, 4-Aroyl-1,3-Dioxolanen, Benzoinalkylethern und Benzilketalen, Monoacylphosphinoxiden, weiteren Bisacylphosphinoxiden oder Diisopropylxanthogendisulfid.

Erfindungsgemäss ist deshalb auch ein Verfahren, worin neben dem Photoinitiator der Formel I noch andere Photoinitiatoren und/oder Additive verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung sind auch Zusammensetzungen enthaltend

(A) mindestens eine ethylenisch ungesättigte polymerisierbare Verbindung und

(B) mindestens einen Photoinitiator der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung durch Bestrahlen mit Tageslicht bzw. tageslichtäquivalenten Lichtquellen härtbar ist.

Die tageslichthärtbaren photopolymerisierbaren Zusammensetzungen können für verschiedene Zwecke verwendet werden, beispielsweise als Klarlack, als Weisslack, z.B. für Holz oder Metall, als Anstrichstoff, u.a. für Papier, Holz, Metall oder Kunststoff oder als Anstrich für Bauten- und Straßenmarkierung.

Die tageslichthärtbaren Zusammensetzungen eignen sich z.B. als Beschichtungsstoffe der Oberflächen von Substraten aller Art, z.B. Holz, Textilien, Papier, Keramik, Glas, Kunststoffe wie Polyester, Polyethylen-terephthalat, Polyolefine oder Celluloseacetat. Weitere Einsatzgebiete sind die Metallbeschichtung, beispielsweise bei der Lackierung von Metallkonstruktionen wie z.B. Brücken oder von Holzkonstruktionen im Sinne einer Leichtbauweise und die Herstellung von Verbundmassen.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Härtung mit Tageslicht bzw. tageslichtäquivalenten Lichtquellen ist auch in besonderer Weise zur Härtung von Formteilen aus Verbundmassen geeignet. Die Verbundmasse besteht aus einem selbsttragenden Matrixmaterial, z.B. einem Glasfasergewebe, das mit der lichterhärtenden Formulierung durchtränkt wird. Wenn diese Masse dem Tageslicht ausgesetzt wird, tritt zunächst eine Anhärtung ein. In diesem Zustand ist das Material nicht mehr fließfähig, weitgehend klebfrei und plastisch verformbar. Zur vollständigen Aushärtung wird das Formteil wieder dem Tageslicht ausgesetzt. Auf diese Weise hergestellte Formteile aus Verbundmassen erreichen eine hohe mechanische Stabilität und Widerstandsfähigkeit.

Erfindungsgemäss ist auch ein Verfahren zum Beschichten von Oberflächen durch Aufbringen einer wie oben beschriebenen Zusammensetzung auf diese Oberflächen und Härtung der Schicht durch Bestrahlen mit Tageslicht bzw. tageslichtäquivalenten Lichtquellen.

Die Beschichtung der Oberflächen kann erfolgen, indem eine flüssige Zusammensetzung oder Suspension auf das Substrat aufgebracht wird. Die Wahl des Solvens und die Konzentration richten sich hauptsächlich nach der Art der Zusammensetzung und nach dem Beschichtungsverfahren.

Die Suspension wird mittels bekannter Beschichtungsverfahren gleichförmig auf ein Substrat aufgebracht, z.B. durch Rakelbeschichtung, Aufpinseln oder Sprühen. Die Auftragsmenge (Schichtdicke) der erfindungsgemässen Zusammensetzungen auf die Oberfläche der jeweiligen Substrate sind abhängig vom gewünschten Applikationsgebiet. Der Schichtdickenbereich umfasst im allgemeinen Werte von ca 50 μ m bis 7 mm, z.B. 250 μ m bis 5 mm, insbesondere 500 μ m bis 2 mm.

Die Härtung der Zusammensetzungen erfolgt durch Einwirkung von Tageslicht bzw. tageslichtäquivalenten Lichtquellen. Unter Tageslicht bzw. tageslichtäquivalenten Lichtquellen ist Strahlung der Wellenlänge 300-500 nm zu verstehen.

Zur Härtung muss dabei insbesondere Strahlung der Wellenlänge 350-450 nm vorhanden sein. Im Gegensatz zur üblichen UV-Härtung mit Strahlung hoher Intensität wird im erfindungsgemässen Verfahren die Härtung durch Einwirkung von Strahlung geringerer Intensität über einen längeren Zeitraum erreicht. Solche Strahlung ist beispielsweise Tageslicht (Sonnenlicht), sowie dem Tageslicht äquivalente Strahlungsquellen. Sonnenlicht unterscheidet sich von dem Licht der üblicherweise in der UV-Härtung gebräuchlichen künstlichen Strahlungsquellen hinsichtlich seiner spektralen Zusammensetzung und der Intensität. Die Absorptionscharakteristika und die Radikalbildungseigenschaften der im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten Bisacylphosphinoxide sind in besonderer Weise geeignet, das Sonnenlicht als natürliche Strahlungsquelle für die Härtung auszunutzen.

Die bisher in UV-Härtungsverfahren eingesetzten Photoinitiatoren, wie z.B. Benzildimethylketal, α -Hydroxy- oder α -Aminoketone, sind nicht in der Lage, die Oberfläche einer Schicht mit Tageslicht in zufriedenstellender

Weise klebefrei zu härten. Die im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten ausgewählten Bisacylphosphinoxide ergeben innerhalb von 1-120, z.B. 1-60, 1-30, insbesondere 1-15 Minuten klebfreie Oberflächen bei der Bestrahlung mit Tageslicht bzw. tageslichtäquivalenten Lichtquellen. Die Strahlungsintensitäten der für die Härtung nutzbaren Strahlung liegen im Bereich von 10-30, vorzugsweise 10-20 mW/cm².
 5 Die Intensitäten der künstlichen Strahler, die üblicherweise in der UV-Härtung eingesetzt werden, sind dagegen im UV-Bereich grösser als 50 mW/cm².

Unter tageslichtäquivalenten künstlichen Lichtquellen, wie sie im erfindungsgemässen Verfahren verwendet werden können, sind Strahler geringer Intensität wie etwa bestimmte Leuchtstofflampen, z.B. die TL05 Philips Spezial-Leuchtstofflampe oder die TL09 Philips Spezial-Leuchtstofflampe, zu verstehen.

10 Die zu härtende Beschichtung kann dem Sonnenlicht oder tageslichtäquivalenten Lichtquellen direkt ausgesetzt werden. Die Härtung kann jedoch auch hinter einer transparenten Schicht (z.B. Glasscheibe oder Kunststoffolie) stattfinden.

Bei der Verwendung von Strahlungsquellen, welche Licht geringer Intensität erzeugen, werden aufwendige Härtungsapparaturen überflüssig, und die Zusammensetzungen können insbesondere für spezielle Aussenanwendungen eingesetzt werden. Die Härtung mit Tageslicht bzw. tageslichtäquivalenten Lichtquellen ist
 15 eine Alternative zum üblichen Fließbandverfahren der Härtung mit UV-Licht. Im Gegensatz zum Fließbandverfahren, welches insbesondere für flache Teile geeignet ist, kann die Tageslichthärtung für Aussenanwendungen an statischen und ortsfesten Gegenständen oder Konstruktionen eingesetzt werden. Dies sind z.B. Beschichtungen an Gebäuden, Fassaden, Brücken, Schiffen oder Markierungen auf Strassen und Plätzen, wie sie beispielsweise in der EP-A-160 723 beschrieben sind.

Die Härtung mit Tageslicht bzw. tageslichtäquivalenten Lichtquellen ist eine energiesparende Methode und bei Aussenanwendungen treten keine Emissionen von flüchtigen organischen Komponenten in die Umwelt auf.

Mit dem erfindungsgemässen Verfahren zur Härtung mit Tageslicht bzw. tageslichtäquivalenten Lichtquellen werden innerhalb von 1-120 Minuten, z.B. 1-60 Minuten, vorzugsweise 1-30 Minuten, insbesondere 1-15
 25 Minuten, wischfeste Oberflächen erreicht.

Die Härtung mit Tageslicht bzw. tageslichtäquivalenten Lichtquellen ist jedoch auch zur serienmässigen Härtung geeignet, wobei die Gegenstände so gelagert werden, dass auch verwinkelte Stellen dem Tageslicht ausgesetzt werden. In diesem Zusammenhang können Spiegel oder Reflektoren zum Einsatz gelangen.

Zur Härtung mit Tageslicht bzw. tageslichtäquivalenten Lichtquellen, dessen Intensität/Flächeneinheit geringer ist als die von UV-Lampen, in einer akzeptablen Zeitspanne ist die Verwendung von wirksamen Photo-
 30 initiatoren notwendig. Diese Initiatoren müssen auch in der Lage sein, in den unteren Schichten der Zusammensetzungen, wo die Lichteinwirkung äusserst gering ist, eine ausreichende Menge initiiender Radikale zu bilden. Die in den beschriebenen Zusammensetzungen verwendeten speziellen Bisacylphosphinoxid-Initiatoren sind dazu überraschenderweise in besonderem Masse geeignet.

35 Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter. Angaben in Teilen oder Prozentsen beziehen sich, ebenso wie in der übrigen Beschreibung und in den Patentansprüchen, auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1: Herstellung von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)(2-methyl-prop-1-yl)phosphinoxid

40 Zu einer Lösung aus 31,9 ml (0,225 mol) Diisopropylamin in 80 ml Tetrahydrofuran werden unter Stickstoff bei 0 °C 140,6 ml (0,225 mol; 1,6 M) Butyllithium innerhalb von 30 min getropft. Diese Lösung wird bei -30 °C innerhalb von 90 min zu einer Lösung aus 41,1 g (0,225 mol) 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid und 12 ml (0,102 mol) (2-Methyl-prop-1-yl)phosphin in 200 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach 2 h Rühren bei -30 °C lässt man
 45 die gelbe Lösung auf Raumtemperatur erwärmen und wäscht einmal mit Wasser. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Der Rückstand wird in 200 ml Toluol gelöst und mit 11,6 g (0,102 mol) 30 %igem Wasserstoffperoxid versetzt. Nach 2 h Rühren wird zuerst mit Wasser, dann mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung nachgewaschen. Danach wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und die Lösung am Rotationsverdampfer eingeengt. Nach Kristallisation aus
 50 Hexan erhält man 27,8 g (68,5 % der Theorie) der oben genannten Verbindung als gelbes Pulver. Der Schmelzpunkt liegt bei 85-86 °C.

Elementaranalyse:

ber. % C	72,34	gef. % C	72,13
ber. % H	7,84	gef. % H	7,94

Beispiele 2-10:

Die Verbindungen der Beispiele 2-10 werden analog zu der Verbindung des Beispiels 1 hergestellt. Die Verbindungen und deren analytische Daten sind in der Tabelle 1 wiedergegeben.

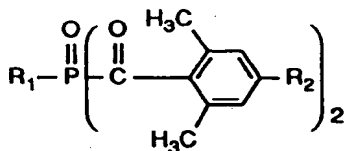


Tabelle 1

Bsp.	R ₁	R ₂	Schmelzpunkt [°C]	Elementaranalyse ber. gef. [%]	
				C	H
2	n-C ₄ H ₉	CH ₃	58	72,34 72,08	7,84 8,01
3	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	CH ₃	115	72,34 72,23	7,84 7,93
4	C(CH ₃) ₃	CH ₃	160	72,34 72,21	7,84 8,06
5	Cyclohexyl	CH ₃	140	73,56 73,39	7,84 8,06
6	n-C ₈ H ₁₇	CH ₃	Oel	73,98 73,83	8,65 8,89
7	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ C(CH ₃) ₃	CH ₃	Harz	73,98 73,97	8,65 8,98
8	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	54	71,33 71,32	7,35 7,54
9	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ C(CH ₃) ₃	H	Harz	73,21 73,15	8,27 8,47
10	Phenyl	CH ₃	128-129	74,63 74,53	6,50 6,65

Beispiel 11: Härtung eines Klarlacks

Es wird eine Formulierung bereitet aus:

93,0 Teilen	Polyesteracrylat ®Ebecryl 830 (UCB, Belgien)
4,5 Teilen	1,6-Hexandioldiacrylat
2,5 Teilen	Trimethylolpropantriacrylat
4,0 Teilen	Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-(2-methyl-prop-1-yl)-phosphinoxid

Mit einer 100 µm Spaltrakel wird eine Beschichtung auf Holz aufgetragen. Die Beschichtung wird der direkten Sonnenstrahlung ausgesetzt (Basel, August 1991). Die Wischfestigkeit der gehärteten Beschichtung wird durch Reiben mit einem Papiertuch über die Oberfläche geprüft.

Die Beschichtung ist nach 10 Minuten Bestrahlung mit Tageslicht wischfest. Die wischfeste Beschichtung wird weiter im Sonnenlicht gelagert und die Härtezunahme durch Ermittlung der Pendelhärte nach König (DIN 53157) verfolgt. Die Werte sind der nachfolgenden Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

Härtungsdauer [min]	Pendelhärte [s]
15	124
25	147
35	157
65	173
125	176
395	182

Beispiel 12: Härtung eines Klarlacks

Es wird eine Formulierung analog zu Beispiel 11 bereitet, auf Holz aufgetragen und gehärtet, wobei anstelle des Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-(2-methyl-prop-1-yl)-phosphinoxids Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid verwendet wird. Nach 10minütiger Bestrahlung mit Sonnenlicht ist die Beschichtung wischfest und hat eine Pendelhärte von 115 s.

Beispiel 13: Härtung eines Weisslacks

Es wird eine Formulierung bereitet aus

72,5 Teilen	ungesättigtem Polyester/Styrol ®Roskydal 502 (Bayer, Deutschland)
25,0 Teilen	Rutil-Titandioxid R-Tc2 (Tioxide, Frankreich)
0,5 Teilen	Verlaufhilfsmittel ®Byk 300 (Byk-Mallinckrodt)
2,0 Teilen	Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid

Mit einer 150 µm Spaltrakel werden Schichten auf hellgrundierte Spanplatten aufgetragen und dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach 30 Minuten ist die Oberfläche klebefrei und die Pendelhärte beträgt 42 s. Nach einer Stunde Nachhärten beträgt die Pendelhärte 111 s.

Beispiel 14: Härtung eines Formteils aus einer Verbundmasse

Es wird eine Formulierung bereitet aus

98,0 Teilen	ungesättigtem Polyester/Styrol Roskydal 500A (Bayer, Deutschland)
1,5 Teilen	1-Benzoyl-1-Hydroxy-1-methyl-ethan @Darocur 1173 (Ciba, Schweiz)
0,5 Teilen	Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)(2-methyl-prop-1-yl)phosphinoxid

Ein lockeres Glasfasergewebe als Matrixmaterial wird in eine Rohrform von 9 cm Durchmesser eingepasst und mit der Formulierung durchtränkt. Das Gewichtsverhältnis von Glasfasergewebe zu Formulierung beträgt 1:2. Nach 5 minütiger Einwirkung von Sonnenlicht erfolgt eine Anhärtung. Das angehärtete Teil wird aus der Form genommen und im Sonnenlicht weiter ausgehärtet. Es wird ein Formteil mit hoher mechanischer Stabilität und Belastbarkeit erhalten.

Beispiel 15: Härtung eines Klarlacks

Es wird eine Formulierung bereitet aus:

93,0 Teilen	Polyesteracrylat @Ebecryl 830 (UCB, Belgien)
4,5 Teilen	1,6-Hexandiolacrylat
2,5 Teilen	Trimethylolpropantriacrylat
4,0 Teilen	Photoinitiator

Als Photoinitiator wurde in einer Testserie Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-cyclohexyl-phosphinoxid und in einer zweiten Testserie Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-phosphinoxid verwendet. Mit einer 6 µm Spaltrakel wird eine Beschichtung auf Karton aufgetragen. Die Beschichtung wird der direkten Sonnenstrahlung ausgesetzt. Die Wischfestigkeit der gehärteten Beschichtung wird durch Reiben mit einem Papiertuch über die Oberfläche geprüft. Beide Beschichtungen sind nach 15 Minuten Bestrahlung mit Sonnenlicht wischfest.

Beispiel 16: Härtung eines Klarlacks

Es wird eine Formulierung gemäss Beispiel 11 bereitet, wobei als Photoinitiator jeweils 4 Teile Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-(2-methyl-prop-1-yl)-phosphinoxid bzw. Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid eingesetzt werden. Mit diesen Formulierungen werden mit Hilfe einer 100 µm Spaltrakel Spanplatten beschichtet. Zur Härtung der Beschichtungen wird mit 5 Lampen des Typs TL 03 (Philips) im Abstand von 15 cm belichtet. Beide Beschichtungen sind nach 8 Minuten Belichtung klebefrei gehärtet.

Beispiel 17: Härtung eines Weisslacks

Es werden Formulierungen bereitet aus

72,5 Teilen	ungesättigtem Polyester/Styrol @Roskydal 502 (Bayer, Deutschland)
25,0 Teilen	Rutil-Titandioxid R-Tc2 (Tioxide, Frankreich)
0,5 Teilen	Verlaufhilfsmittel @Byk 300 (Byk-Mallinckrodt)
2,0 Teilen	Photoinitiator

Mit diesen Formulierungen werden mit Hilfe einer 150 µm Spaltrakel Spanplatten beschichtet. Zur Härtung der Beschichtungen wird mit 5 Lampen des Typs TL 03 (Philips). Bestimmt wird die Zeit, nach der die Beschichtungen klebefrei sind. Die verwendeten Photoinitiatorverbindungen, sowie die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

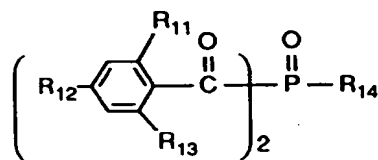
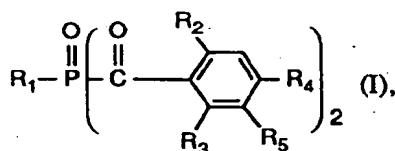


Tabelle 3

Photoinitiator				Klebfrei nach [min]
R ₁₁	R ₁₂	R ₁₃	R ₁₄	
CH ₃	CH ₃	CH ₃	2-methyl-prop-1-yl	3
CH ₃	CH ₃	CH ₃	phenyl	3
CH ₃	H	CH ₃	2-methyl-prop-1-yl	10

Patentansprüche

1. Verfahren zur Härtung von ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Verbindungen dadurch gekennzeichnet, dass man diesen mindestens einen Photoinitiator der Formel I



zusetzt, worin R₁ C₁-C₁₂-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, unsubstituiertes Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl oder mit C₁-C₁₂-Alkyl, oder/und Halogen substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl, bedeutet, R₂ und R₃ unabhängig voneinander für C₁-C₁₂-Alkyl stehen, R₄ Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl darstellt und R₅ Wasserstoff oder Methyl bedeutet, und mit Tageslicht bzw. tageslichtäquivalenten Lichtquellen bestrahlt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin in den Verbindungen der Formel I R₁ C₂-C₁₀-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl, welches unsubstituiert oder mit C₁-C₄-Alkyl, Cl oder/und Br substituiert ist, bedeutet.
3. Verfahren nach Anspruch 2, worin in den Verbindungen der Formel I R₁ C₃-C₈-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl, welches unsubstituiert oder in 2-, 3-, 4- oder 2,5-Position mit C₁-C₄-Alkyl substituiert ist, bedeutet.
4. Verfahren nach Anspruch 1, worin in den Verbindungen der Formel I R₁ C₄-C₁₂-Alkyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl bedeutet, R₂ und R₃ unabhängig voneinander für C₁-C₁₂-Alkyl stehen und R₄ Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl darstellt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, worin in den Verbindungen der Formel I R₂ und R₃ C₁-C₄-Alkyl bedeuten und R₄ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist.
6. Verfahren nach Anspruch 5, worin in den Verbindungen der Formel I R₂, R₃ und R₄ Methyl bedeuten und R₅ Wasserstoff ist.
7. Verfahren nach Anspruch 1, worin in den Verbindungen der Formel I R₁ C₃-C₈-Alkyl, insbesondere Iso-

butyl, bedeutet.

8. Verfahren nach Anspruch 1, worin in den Verbindungen der Formel I R₁ Phenyl ist.
- 5 9. Verfahren nach Anspruch 1, worin die ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Verbindungen eine Mischung aus (i) mindestens einer oligomeren Verbindung und (ii) mindestens einem Monomer sind.
- 10 10. Verfahren nach Anspruch 9, worin die ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Verbindungen eine Mischung aus (i) ungesättigten Polyestern und (ii) Acrylaten, Methacrylaten oder/und Styrol sind.
- 11 11. Verfahren nach Anspruch 10, worin die ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Verbindungen eine Mischung aus (i) ungesättigten Polyestern und (ii) Acrylaten und/oder Methacrylaten sind.
- 12 12. Verfahren nach Anspruch 10, worin die ungesättigten Polyester (i) aus Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Phthalsäure und einem oder mehreren Diolen hergestellt werden und Molekulargewichte von 500-3000 besitzen.
- 13 13. Verfahren nach Anspruch 9, worin die ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Verbindungen eine Mischung aus (i) Polyesteracrylaten und (ii) Acrylaten und/oder Methacrylaten sind.
- 14 14. Verfahren nach Anspruch 1, worin die ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Verbindungen in Wasser gelöst oder emulgiert sind.
- 15 15. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Photoinitiator in einer Menge von 0,05 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-% eingesetzt wird.
- 16 16. Verfahren nach Anspruch 1, worin neben dem Photoinitiator der Formel I noch andere Photoinitiatoren und/oder Additive verwendet werden.
- 17 17. Verwendung von Verbindungen der Formel I zur Härtung von ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Verbindungen mit Tageslicht bzw. tageslichtäquivalenten Lichtquellen.
- 18 18. Zusammensetzungen enthaltend
 - (A) mindestens eine ethylenisch ungesättigte polymerisierbare Verbindung und
 - (B) mindestens einen Photoinitiator der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung durch Bestrahlen mit Tageslicht bzw. tageslichtäquivalenten Lichtquellen härtbar ist.
- 19 19. Verfahren zum Beschichten von Oberflächen durch Aufbringen einer Zusammensetzung nach Anspruch 18 auf diese Oberflächen und Härtung der Schicht durch Bestrahlen mit Tageslicht bzw. tageslichtäquivalenten Lichtquellen.

39



⑪ Veröffentlichungsnummer : **0 615 980 A3**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer : **94810148.0**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C08F 2/50, C08F 299/04**

⑱ Anmeldetag : **09.03.94**

③① Priorität : **18.03.93 CH 816/93**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
21.09.94 Patentblatt 94/38

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
AT BE DE ES FR GB IT NL SE

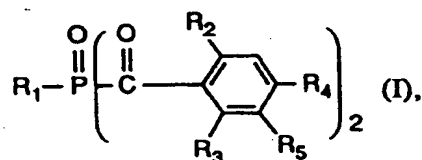
⑧⑧ Veröffentlichungstag des später
veröffentlichten Recherchenberichts : **28.12.94**
Patentblatt 94/52

⑦① Anmelder : **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

⑦② Erfinder : **Leppard, David G., Dr.**
Route de Bourguillon 6
CH-1723 Marly (CH)
Erfinder : **Köhler, Manfred, Dr.**
Kehlerstrasse 15
D-79108 Freiburg (DE)
Erfinder : **Misev, Ljubomir, Dr.**
Baslerstrasse 260
CH-4123 Allschwil (CH)

⑤④ Härtung von Bisacylphosphinoxid-Photoinitiatoren enthaltenden Zusammensetzungen.

⑤⑦ Ethenisch ungesättigte polymerisierbare Verbindungen lassen sich mit Tageslicht bzw. tageslichtäquivalenten Lichtquellen härten, wenn als Härter ein Photoinitiator der Formel I



worin R₁ C₁-C₁₂-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, unsubstituiertes Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl oder mit C₁-C₁₂-Alkyl oder/und Halogen substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl, bedeutet, R₂ und R₃ unabhängig voneinander für C₁-C₁₂-Alkyl stehen, R₄ Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl darstellt und R₅ Wasserstoff oder Methyl bedeutet, zugesetzt wird.

EP 0 615 980 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 81 0148

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kenzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cls.)
D,X	EP-A-0 184 095 (ESPE FABRIK PHARMAZEUTISCHER PRÄPARATE GMBH) * Seite 8, Zeile 8 - Zeile 17 *	1-19	C08F2/50 C08F299/04
D,P, X	GB-A-2 259 704 (CIBA-GEIGY AG) * Seite 11, Zeile 34 - Seite 12, Zeile 10 *	1-19	
P,X	RESEARCH DISCLOSURE 35077, Juni 1993 'Novel applications for acylphosphine-oxides'	1-19	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cls.)
			G07F C08F C07F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 11. Oktober 1994	
		Prüfer Meulemans, R	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		Δ : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 150 (02.92) (P4/C02)